

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-102333

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 10/40  
10/38

識別記号

Z

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-236962

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 織田 光徳

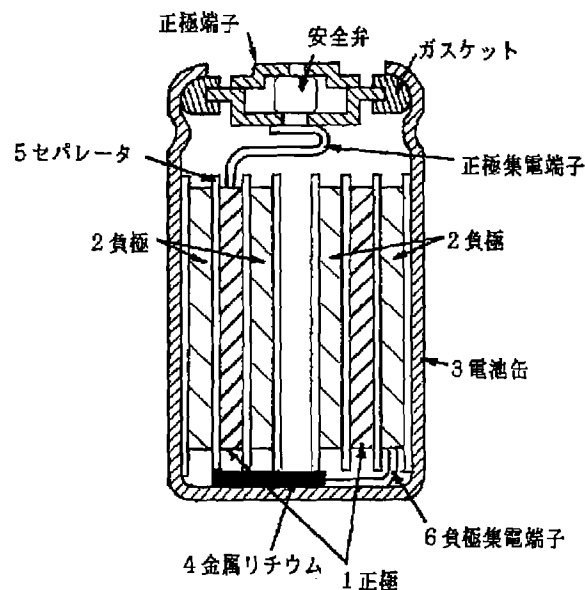
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 簡単な方法で負極のリテンション量を確保し、それによりエネルギー密度が高い、非水電解液二次電池を提供する。さらにサイクル特性にすぐれたものにする。

【構成】 電池組立時に、炭素材料を主体とした負極2と電池缶3などを介して電氣的に接続され、負極2に接しない状態で金属リチウム4を配置する。この状態で電解液があれば、金属リチウム4は負極2との電位差により溶解し、さらにリチウムが炭素中に挿入される。これにより電池の充放電において負極2の不可逆反応が殆どなくなるので、正極1および負極2の容量を適切に配分でき、エネルギー密度を高めることができる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】電気化学的にリチウムを挿入・放出可能なリチウム含有化合物を主体とする正極と、炭素材料を主体とする負極により構成された非水電解液二次電池において、負極と電氣的に接続され、負極に接しない状態で金属リチウム又はリチウム合金を配置することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】金属リチウム又はリチウム合金を配置しない第1サイクル目の充電量で生じる負極の充電量と放電量の差に相当する容量の60%以上で、金属リチウム又はリチウム合金を配置することを特徴とする、請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】金属リチウム又はリチウム合金を配置しない第1サイクル目の充電量で生じる負極の充電量と放電量の差に相当する容量の100%以下で、金属リチウム又はリチウム合金を配置することを特徴とする、請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、特に炭素材料を負極の主構成物質とするリチウム二次電池の改良に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】従来、リチウム二次電池の負極活物質としては、金属リチウムが一般に用いられていた。金属リチウムを負極活物質として用いた場合、エネルギー密度が大きく、電池の高容量化が図れるといった長所がある。ところが、金属リチウムを負極活物質として用いると、放電時にリチウムイオンが溶出して負極表面が凹凸状となり、次いで充電すると、負極表面の凸部へ集中してリチウムが析出する。この結果、負極表面より樹枝状に突出したリチウムが正極と接触して内部短絡を招いたり、また析出部が負極表面より脱落することで、充放電サイクルに伴い容量が低下するといった問題を抱えていた。そこで、負極活物質としてリチウム-アルミニウム合金などのリチウム合金を使用することが考案された。この材料によれば、リチウムの樹枝状析出が抑制されるため、内部短絡や容量劣化を防止することが可能である。しかし、これらリチウム合金は硬質であるため成形が困難で、コイン型や角型などの限られた形状の電池にしか適用できないといった難点がある。これらの問題を解決するために、炭素材料を用いることにより、加工性に優れ、充放電サイクル特性が良好な負極が提案されている。炭素材料を負極に用いた場合、金属リチウムを用いた電池に比べてエネルギー密度が低下する。この原因は2つあり、1つは反応に関与しない炭素を電池内に充填するためであり、もう1つは炭素に挿入されたリチウムのすべてが放出されないという炭素材料特有の性質によるものである。

【0003】本発明の解決しようとする課題は後者の原

因に伴うエネルギー密度低下である。そこでこの現象についてさらに詳しく説明する。炭素材料に対してリチウムを挿入・放出させる場合、「リテンション」という概念がしばしば論じられる。リテンションは以下の式により定義される。

リテンション＝第1サイクルの（充電容量－放電容量）すなわち、炭素材料に対して（リチウムが全く挿入されていない状態から）初めて充電（リチウムの挿入）を行うと、不可逆な反応を伴い、充電量に見合った量だけ放電できない。この充電量と放電量の差をリテンションと称している。この不可逆な反応としては主として次の2つが考えられる。

**1. 電解液の分解****2. 放出不可能なリチウムの挿入**

このうち1.に関しては、電解液を従来使用されていたプロピレンカーボネート系からエチレンカーボネート系等に変更することで殆ど起こらなくなることが知られている。従って、主として問題となるのは2.の反応である。一般的にリチウム二次電池の正極に使用されるコバルト酸リチウム等は、充電反応ではリチウムを放出し、放電反応ではリチウムと結合する。それに対し負極は充電反応ではリチウムを挿入し、放電反応ではリチウムを放出する。つまり充放電反応によりリチウムが正極と負極の間を交互に移動することになる。この場合、炭素材が放出不可能なリチウムの分だけ過剰にリチウムが必要となる。そこで前記過剰なリチウムを確保するために正極の容量を過剰に仕込むわけだが、それが電池のエネルギー密度を下げる原因となっている。

【0004】この問題を解決する方法として炭素材料中にあらかじめリチウムを挿入しておく手段がある。これには炭素材の調製段階でリチウム化合物を添加する方法が一般的である。又、リチウム二次電池のエネルギー密度を損なわず、前記樹枝状成長に伴う特性劣化を防止し、上記リテンションへの考慮も必要としない手段として、金属リチウムの表面を炭素材で被覆する技術も提案されている。（特開平04-229562号公報）。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭素材料中にあらかじめリチウムを挿入しておく場合、リチウム化合物添加後に焼成処理などのプロセスを必要とするため製造工程が複雑化するという問題があり、実用的ではない。また、金属リチウム表面を炭素材料で被覆してもその内部に金属リチウムがそのままの形で存在することには変わりなく、リチウム合金ほどの改善は望めない。またその構造上、金属リチウムを非常に薄い箔に成形する必要があり、技術上きわめて困難である。本発明の目的は、簡単な構造で炭素材負極にあらかじめリテンション分のリチウムを挿入することができ、それにより高エネルギー密度な非水電解液二次電池を得ることである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る、非水電解液二次電池は、前述の課題を達成するため、次のような特徴を有する。正極は、電気化学的にリチウムを挿入・放出することが可能な、リチウム含有化合物を主活物質とする。負極は、炭素材料を主活物質とする。負極と電氣的に接続され、負極活物質と接しない状態で金属リチウム又はリチウム合金が配置されている。好ましくは、前記金属リチウム又はリチウム合金を配置しない第1サイクル目の充電量で生じる負極の充電量と放電量の差に相当する容量の、60%以上であること、あるいは100%以下であることを特徴とする。

## 【0007】

【作用】本発明の構成の一例を示す図1を参照しながら作用を説明する。これは電解液の存在下でのリチウムイオンの溶解・挿入反応が起こる前の段階を示している。電池缶3及び負極集電端子6を介して負極2と電氣的に接続された状態に配置された金属リチウム4は、負極2との電位差により、電解液の存在下で電解液中へリチウムイオンとして溶出する。負極2は、電解液中に存在するリチウムイオンを金属リチウム4との電位差により、負極2の炭素構造中へ取り込む。上記反応は、特開平04-229562号公報に開示されている様に、金属リチウムと炭素材を直接接触させた場合にも起こることが考えられる。しかし本発明の様に負極端子である電池缶及び負極集電体を介して金属リチウムと炭素材を電氣的に接触させた場合の方が、電子の移動がスムーズに行われるため、反応性ははるかに大きいと考えられる。しかも金属リチウムと炭素材を直接接触させた場合には、未反応の金属リチウムが残存する恐れがあり、リテンションを十分に確保できない。上記技術的思想からすると、電解液の存在下で炭素材負極と電氣的に接続された状態でリチウムイオンを放出可能なリチウム化合物材料であれば上記反応が起こる訳だが、電池を高エネルギー密度化させる点で、負極と電氣的に接続され、負極に接しない状態で配置する材料は、金属リチウム又はリチウム合金が適している。

【0008】本発明の長所は以下の通りである。まず第1に、リテンション相当の容量を正極側で負担する必要がなく、またリテンション分を負担する金属リチウムが電池内で占める容積はリテンション分を正極で負担した場合に比べて僅かであるため、電池全体として両極の容量バランスを改善することができ、容量向上が図れる。第2に、あらかじめ炭素材料中へリチウムを挿入しておく手段に比べ製造工程が簡略であり、またリチウム量を正確にコントロールすることが容易である。さらに、従来技術に見られる、負極を金属リチウムと炭素の複合とする方法と、本発明の方法とは、根本的に異なる技術である。すなわち、これまでの「複合負極」は、金属リチウムが充放電中も負極活物質として用いられてい

たのに対し、本発明の場合は、上述の溶解・挿入反応が電解液注液直後から開始され、電池として充放電に供されるまでに終了する。従って、金属リチウムを負極活物質として用いた場合のような特性劣化は、本発明に係る電池については生じない。もちろん、前述のような、金属リチウム箔の成形に伴う生産上の問題も生じない。

【0009】本発明の様にあらかじめ炭素材料のリテンション相当分のリチウムを、例えば従来電池缶内のデッドスペースとされてきた箇所に配置しておくことにより、エネルギー密度の高い電池を作製することが可能である。本発明による手段で金属リチウムを電池内に配置することにより、その金属リチウム量に関わらず上記効果は発揮されるが、その量をリテンション相当分の60%以上とすると、電池をいっそう高エネルギー密度化できる点で好ましい。又、上記電池内に配置する金属リチウム量をリテンション相当分の100%以下とするのがさらに好ましい。その理由は、電池内に配置する金属リチウム量をリテンション相当分の100%より多くすると多少金属リチウムが残存する恐れがあり、サイクル寿命特性が多少不利になるためである。

## 【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を詳細に説明する。本実施例の非水電解液二次電池は次のようにして作製した。

（正極の作製）正極活物質としてのコバルト酸リチウムに、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンとを、重量比90：5：5の割合で混合して正極合剤とした。つぎに、この正極合剤を正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、予備乾燥後圧延し、300℃で2時間乾燥して正極を作製した。

（負極の作製）天然黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを、重量比95：5の割合で混合し、これを溶媒（N-メチルピロリドン）中に分散してスラリー状とした。つぎに、このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥・圧延して負極を作製した。

【0011】（電解液の調製）エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1の体積比で混合した溶媒に、6フッ化リン酸リチウムを1モル／リットル溶解して電解液を調製した。

【0012】以上の正負両極、および電解液を用いて、本発明の実施例の円筒型のリチウム二次電池を作製した。セパレータとしてポリプロピレン微多孔膜（ポリプラスチック社製、商品名「セルガード2402」）を用い、両極を対向させスパイラル状に捲回した。電池缶に収容する前に金属リチウムが缶底へ接するように配置した。金属リチウム量は負極に用いた天然黒鉛のリテンションの90%相当とした。次いで電解液を注入し、所定の工程を経て、単3型の電池を作製した。なお、予備検討

により、負極に用いた天然黒鉛を、同じ電解液中で充放電したところ、1サイクル目の充電容量は230mAh/g、放電容量は190mAh/gで、リテンションは40mAh/gであった。

【0013】また、比較例1として、金属リチウムの電池缶底への配置を行わず、その他は同様の方法により電池を作製した。比較例1の電池は負極の炭素材料のリテンションを考慮せずに電池を設計したが、同じ材料構成で、リテンション分を正極に予め負担させるよう正負極の容量比率を変えて比較例2の電池を作製した。

【0014】さらに、比較例3として、次のような方法により作製した負極を用い、その他は同様の方法により電池を作製した。

(比較例3の電池の負極の作製) 集電体としてのステンレス網上に圧着された金属リチウム箔表面に、上記実施例の(負極の作製)で詳述した炭素材料のスラリーを片面あたり100 $\mu$ mの厚さで塗布し、真空乾燥により溶媒を除去し、圧延して負極を作製した。このとき、乾燥条件によりPVDfの結着力がやや劣るが、金属リチウムと炭素材料の密着性は問題なかった。

【0015】図2は各電池の1サイクル目の充電容量および放電容量を示したものである。これによると、従来技術に係る比較例1の電池は、充電量と放電量で約100mAhの差がでていることがわかる。リテンションを考慮した比較例2の電池は充電量と放電量の差は少ないが、設計変更によりエネルギー密度が低下し、他の電池に比べて容量が低い。一方、本実施例の電池および比較例3の電池は電池容量へのリテンションの影響は見られない。

【0016】図3は各電池のサイクル特性である。比較例3の電池の特性が低い、これは金属リチウムを負極活物質として用いているためであり、このことから、金属リチウムを負極活物質として用いる限り、少なからず特性の劣化は避けられないことがわかる。

【0017】図4は本実施例の電池および比較例1の電池において、1サイクル目の負極の電位変化を示したものである。本実施例の電池は充電前にリチウムの挿入反応が起こっているため、充電開始時の電位は比較例2の電池の負極電位に比べ低い。

【0018】図5は本実施例の電池において、金属リチウムの量(対リテンション量)を変えた場合の1サイクル目の放電量/充電量の比を表したものである。この結果から、金属リチウム量が60%以上のとき、それ未満のときよりもさらにリテンション量が減少することがわかる。

【0019】図6は本実施例の電池において、金属リチウムの量(対リテンション量)を変えた場合のサイクル特性を示したものである。この結果、100%を越えるものはサイクル特性が多少劣る。従って、金属リチウム量は100%以下とするのが好ましいことがわかる。これは、金属リチウムがすべてリテンション分として取り込

まれず、余剰分が電池内に残存したため、金属リチウムを負極活物質として用いた場合に見られる特性劣化がおこったものと考えられる。

【0020】なお、本実施例は、図1に示す構成で行ったが、金属リチウム4の配置場所および形状を限定するものではなく、技術的思想の範囲内であればその配置場所や形状は適宜に設計することが可能である。また、本発明により電池内に配置するリチウム材は、金属リチウムに限定されるものではなく、リチウムを含む合金でも効果が有る。

【0021】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明に係る、電気化学的にリチウムを挿入・放出可能なリチウム含有化合物を主体とする正極と、炭素材料を主体とする負極により構成された非水電解液二次電池は、負極と電氣的に接続され、負極活物質に接しない状態で金属リチウムを配置している。この構成により、電解液の存在下で金属リチウムと炭素材料との間で電位差によりリチウムの溶解-挿入反応がおこり、電池として充放電を行うことなく炭素材料の不可逆な反応に相当するリチウム挿入を行うことができ、エネルギー密度の高い安定した性能を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

【0022】又、金属リチウム又はリチウム合金の量は、負極に用いた炭素材料の、第1サイクルの充電量と放電量の差に相当する容量の60%以上とすることが好ましい。このことにより炭素材料の不可逆な反応に相当するリチウムの挿入量を十分に確保することができる。さらに、上記金属リチウム又はリチウム合金の量は、金属リチウム又はリチウム合金を配置しない第1サイクル目の充放電で生じる負極の充電量と放電量の差に相当する容量の60%以上とすることに加え、100%以下とすることがさらに好ましい。このことにより、炭素材料の不可逆な反応に相当するリチウムの挿入量を十分に確保できる上、サイクル特性も良好なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の断面図である。

【図2】本発明、および従来技術に係る電池の第1サイクル目の充放電容量を示した図である。

【図3】本発明、および従来技術に係る電池のサイクル特性を示した図である。

【図4】本発明、および従来技術に係る電池の負極の第1サイクル目の充電電位変化を示した図である。

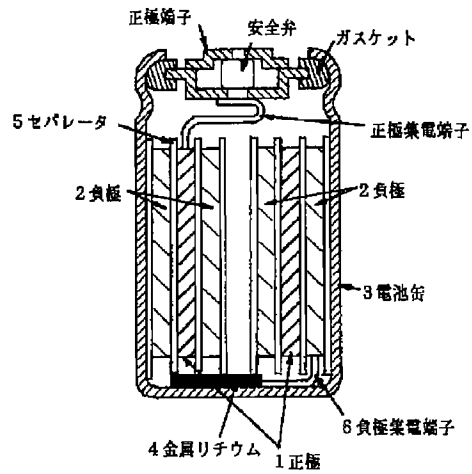
【図5】本発明電池内に配置される金属リチウム量と第1サイクル目の充放電容量との関係を示した図である。

【図6】本発明電池内に配置される金属リチウム量とサイクル特性との関係を示した図である。

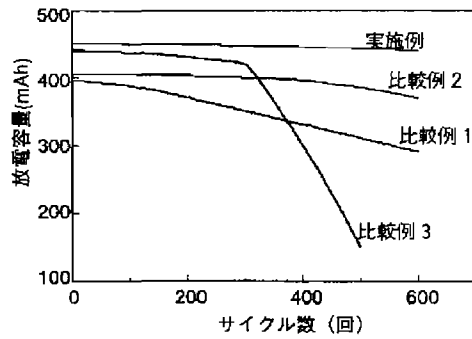
【符号の説明】

1は正極、2は負極、3は電池缶、4は金属リチウム、5はセパレータ、6は負極集電端子である。

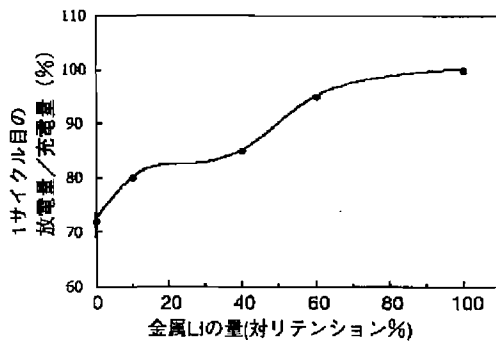
【図1】



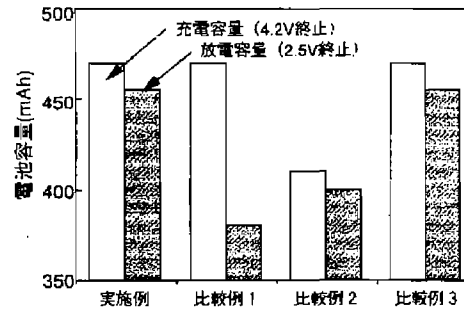
【図3】



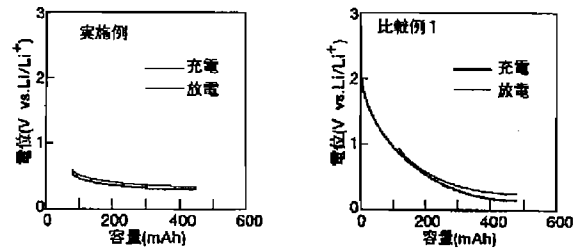
【図5】



【図2】



【図4】



【図6】

